

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST

 Generate Collection

L5: Entry 61 of 103

File: JPAB

Oct 22, 1993

PUB-NO: JP405274726A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05274726 A

TITLE: MAGNETO-OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: October 22, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHINDO, KIYOTAKA

MIYAZAKI, MASAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUI PETROCHEM IND LTD

N/A

APPL-NO: JP04071165

APPL-DATE: March 27, 1992

US-CL-CURRENT: 369/272

INT-CL (IPC): G11B 11/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the magneto-optical recording medium which has excellent C/N and excellent recording and reproducing characteristics and productivity, substantially obviates a reading error even in long-term use and has excellent long-term reliability by using a protective film having a high refractive index and less optical absorption of a reproducing laser beam and the process for production of the magneto-optical recording medium including a film forming stage for the protective film having excellent film formability.

CONSTITUTION: The protective film of the magneto-optical recording medium having at least the protective film and magneto-optical recording film on a substrate is a film contg. Si, Ge, N and H or a film contg. Si, Ge, C and H. The above-mentioned process for production includes the forming stage for the above-mentioned protective film by a reactive magnetron sputtering method.

COPYRIGHT: (C) 1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-274726

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl.⁵

G 11 B 11/10

識別記号 庁内整理番号

A 9075-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数13(全 17 頁)

(21)出願番号 特願平4-71165

(22)出願日 平成4年(1992)3月27日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 進藤清孝

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 宮崎正裕

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

(54)【発明の名称】 光磁気記録媒体およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 基板上に、少なくとも保護膜と光磁気記録膜とを有する光磁気記録媒体において、該保護膜がSi、Ge、NおよびHを含む膜、またはSi、Ge、CおよびHを含む膜である光磁気記録媒体。反応性マグネットロジンスパッタリング法による上記保護膜の形成工程を含む光磁気記録媒体の製造方法。

【効果】 屈折率が高く、再生レーザー光の光学的吸収が少ない保護膜を用いることにより、光磁気記録媒体はC/N比に優れ、記録・再生特性および生産性に優れるとともに、長期の使用によっても読み取りエラーが生じ難く、長期信頼性に優れる。成膜性に優れる保護膜の成膜工程を含む光磁気記録媒体の製造方法を提供することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも保護膜と光磁気記録膜とを有する光磁気記録媒体において、該保護膜がSi、Ge、NおよびHを含む膜、またはSi、Ge、CおよびHを含む膜であることを特徴とする光磁気記録媒体。

【請求項2】 前記保護膜が、

$\{(Si_xGe_{1-x})_{1-y}M_y\}_{1-z}Hz$

(ただし、MはNまたはCであり、xは $0.30 \leq x \leq 0.90$ であり、yは $0.4 \leq y \leq 0.8$ であり、zは $0 < z < 1$ である。)で表わされる組成を有する膜である請求項1に記載の光磁気記録媒体。

【請求項3】 透過光の波長が400～1200nmの範囲における前記保護膜の複素屈折率n (nは $n_0 + i k$ で表され、 n_0 は屈折率に対応する値であり、iは虚数単位であり、kは消衰係数である。)の実数部 n_0 が1.9以上であり、かつ、消衰係数kが0.05以下である請求項1ないし請求項2に記載の光磁気記録媒体。

【請求項4】 基板上に積層される光磁気記録膜と該光磁気記録膜上に積層される金属膜とを有し、上記基板と光磁気記録膜との間および上記光磁気記録膜と金属膜との間の少なくともいずれか一方に保護膜が設けられている光磁気記録媒体であって、

少なくとも一の保護膜がSi、Ge、NおよびHを含む膜、またはSi、Ge、CおよびHを含む膜であることを特徴とする光磁気記録媒体。

【請求項5】 前記保護膜が、

$\{(Si_xGe_{1-x})_{1-y}M_y\}_{1-z}Hz$

(ただし、MはNまたはCであり、xは $0.30 \leq x \leq 0.90$ であり、yは $0.4 \leq y \leq 0.8$ であり、zは $0 < z < 1$ である。)で表わされる組成を有する膜である請求項4に記載の光磁気記録媒体。

【請求項6】 透過光の波長が400～1200nmの*

*範囲における前記保護膜の複素屈折率n (nは $n_0 + i k$ で表され、 n_0 は屈折率に対応する値であり、iは虚数単位であり、kは消衰係数である。)の実数部 n_0 が1.9以上であり、かつ、消衰係数kが0.05以下である請求項4ないし請求項5に記載の光磁気記録媒体。

【請求項7】 前記金属膜が、アルミニウム合金からなることを特徴とする請求項4ないし請求項6に記載の光磁気記録媒体。

【請求項8】 前記光磁気記録膜が、3d遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素(i)と、希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素(ii)とからなる、膜面に垂直な磁化容易軸を有する非晶質合金薄膜からなる請求項1ないし請求項7に記載の光磁気記録媒体。

【請求項9】 前記光磁気記録膜が、3d遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素(i)と、希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素(ii)と、耐腐食性金属(iii)とからなり、かつ、該耐腐食性金属の含有量が5～30原子%である、膜面に垂直な磁化容易軸を有する非晶質合金薄膜からなる請求項1ないし請求項8に記載の光磁気記録媒体。

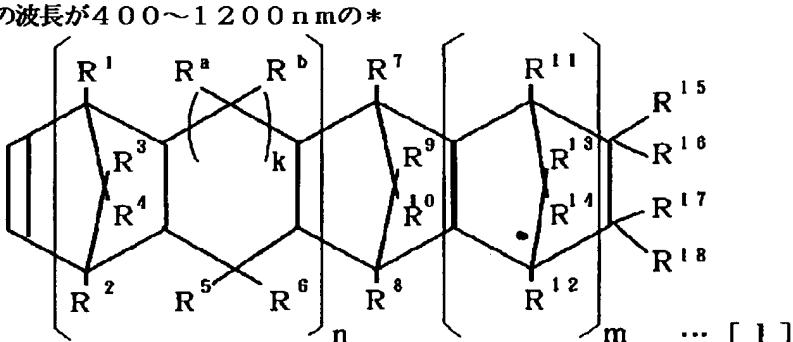
【請求項10】 前記基板が、

(a) エチレンと、下記一般式[I]および/または[I']で表わされる環状オレフィンとのランダム共重合体、

(b) 下記一般式[III]で表わされる繰り返し単位を含む重合体または共重合体、

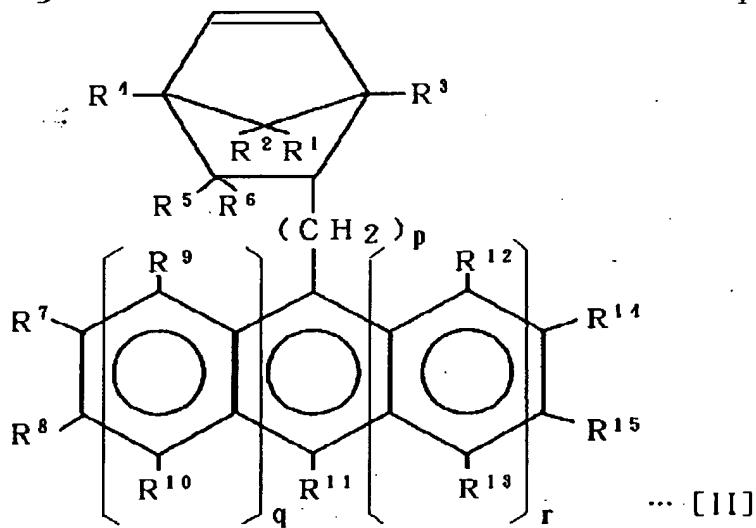
(c) 下記一般式[IV]で表わされる繰り返し単位を含む重合体または共重合体、からなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体または共重合体からなる請求項1ないし請求項9に記載の光磁気記録媒体。

【化1】



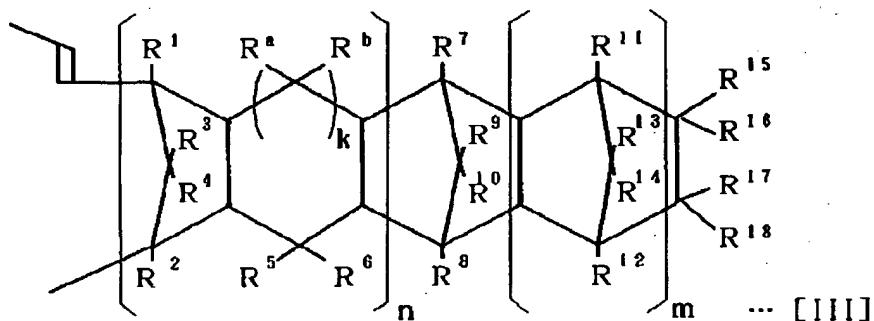
【化2】

3

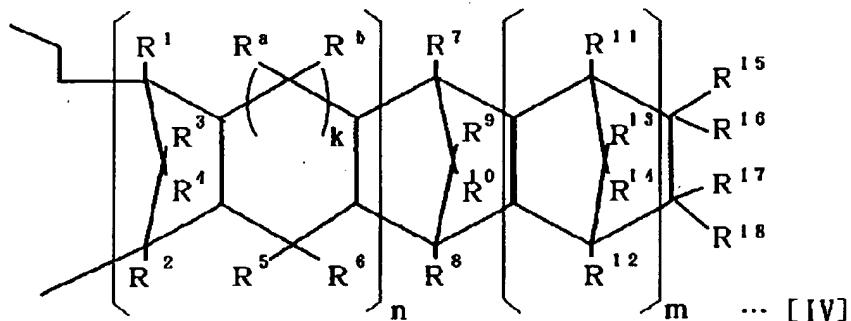


4

【化3】



【化4】



(式 [I] 中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、kは0または1であり、

R¹～R¹⁸およびR^a、R^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、

R¹⁵～R¹⁸は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ、該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また、R¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。式 [I] 中、pは0または1以上の整数であり、qおよびrは、0、1または2であり、R¹～R¹⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香*

*族炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子もしくは基であり、R⁶（またはR⁶）とR⁹（またはR⁷）とは、炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また何の基も介さずに直接結合していてもよい。式 [III] および [IV] 中、n、m、kおよびR¹～R¹⁸は、式 [I] と同様の意味である。）

【請求項11】 基板または記録膜上に、ドーピング剤をドープしたSiの粉体と、ドーピング剤をドープしたGeの粉体とを焼結して得られたSiGeターゲット、またはSiとGeとの溶融混合物にドーピング剤を添加して得られたSiGeターゲットを用い

て、

ArとH₂とN₂雰囲気中、またはArとNH₃雰囲気中での反応性マグнетロンスパッタ法によって

$\{(Si_xGe_{1-x})_{1-y}Ny\}_{1-z}Hz$

(ただし、xは0.30≤x≤0.90であり、yは0.4≤y≤0.8であり、zは0<z<1である。)で表わされる組成を有する保護膜を形成する工程を含むことを特徴とする光磁気記録媒体の製造方法。

【請求項12】 基板または記録膜上に、

SiCの粉体と、ドーピング剤をドープしたGeの粉体とを焼結して得られたSiGeCターゲット、またはSiCとGeとの溶融混合物にドーピング剤を添加して得られたSiGeCターゲットを用いて、

ArとH₂雰囲気中、またはArとCH₄雰囲気中、またはArとC₂H₆雰囲気中での反応性マグネットロンスパッタ法によって

$\{(Si_xGe_{1-x})_{1-y}Cy\}_{1-z}Hz$

(ただし、xは0.30≤x≤0.90であり、yは0.4≤y≤0.8であり、zは0<z<1である。)で表わされる組成を有する保護膜を形成する工程を含むことを特徴とする光磁気記録媒体の製造方法。

【請求項13】 前記それぞれの粉体にドープされるドーピング剤が、同一であっても、異なっていてもよく、B、In、Sb、P、Al、BiおよびGaからなる群から選ばれる1または2以上のドーピング剤である請求項11または請求項12に記載の光磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、特定の組成を有する保護膜が設けられている光磁気記録媒体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、屈折率が高く、水素化されているため減衰係数kが小さく、再生レーザー光の光学的吸収が少なく、しかも成膜性に優れた(成膜速度が大きい)保護膜を有する光磁気記録媒体および成膜性に優れた保護膜の製造工程を含む光磁気記録媒体の製造方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 鉄、コバルト等の遷移元素と、テルビウム(Tb)、ガドリニウム(Gd)等の希土類元素との合金からなる光磁気記録膜は、膜面と垂直な方向に磁化容易軸を有し、一方向に全面磁化された膜面に、この全面磁化方向とは逆向きの小さな反転磁区を形成することができる事が知られている。この反転磁区の有無を「1」と「0」に対応させることによって、上記のような光磁気記録膜にデジタル信号を記録させることが可能となる。また、このデジタル信号を再生する場合には、カーポロ(あるいはファラデー効果)、すなわち、反転磁区から反射される再生光の偏光面における回転方向と反転磁区以外で反射される再生光の偏光面における

回転方向が異なるために反転磁区の有無を検出することが可能である。通常、この再生光の偏光面における回転角はカーポロ角θkで表わされ、光磁気記録媒体の信号対ノイズ比(C/N比)はθkが大きいほど高くなる。

【0003】 このような遷移元素と希土類元素とからなる光磁気記録膜としては、たとえば特公昭57-20691号公報には、15~30原子%のTbを含むTb-Fe系光磁気記録膜が開示されている。また、Tb-Feに第3の金属を添加してなる光磁気記録膜も用いられている。さらに、Tb-Co系、Tb-Fe-Co系等の光磁気記録膜も知られている。Tb-Fe系、Tb-Co系等の光磁気記録膜中に、この薄膜の耐酸化性(耐腐食性)を向上させるために、第3の金属を添加する方法が種々試みられている。

【0004】 このような光磁気記録膜を基板上に積層してなる光磁気記録媒体では、長期間使用しても読み取りエラーが発生し難く、長期信頼性に優れていることが望まれている。

【0005】 上記のような光磁気記録媒体は、基板上に、第1保護膜、光磁気記録膜、第2保護膜、金属膜がこの順序で積層されており、各膜は通常スパッタリング法により形成される。この光磁気記録媒体のC/N比は、θkが大きいほど高くなるため、光磁気記録膜のθkが大きいことが望まれる。しかしながら、θkは光磁気記録膜の固有な値であるため、通常、基板と、光磁気記録膜との間に第1保護膜を設け、この保護膜と光磁気記録膜との多重干渉によりθkをエンハンスさせることが行われている。そして、このエンハンス効果は保護膜の屈折率が高いほど大きいことが知られている。一般に、保護膜はSiNx、AlN等の誘電体からなる材料であるが、これらの屈折率は約2.0であり、より屈折率の高い第1保護膜材料の出現が望まれている。また、光磁気記録媒体を製造ラインで生産する場合、それぞれの材料からなるターゲットが設置された薄膜形成装置を並べ、基板上に各膜を連続的に成膜するのが一般的である。第1保護膜は、各膜の中で一番厚く、しかも通常SiNx等の誘電体からなる材料であるため、スパッタリング速度は、光磁気記録膜、金属膜に比べてはるかに遅い。したがって、光磁気記録媒体を効率よく製造するには、特に第1保護膜の成膜速度(スパッタレート)を高めることが必要であり、成膜性に優れた保護膜の出現が望まれている。

【0006】 本発明者らは、上記のような問題点を解決するために観察研究した結果、第1保護膜としてSiとGeとNを特定の割合で含有する膜、またはSiとGeとCを特定の割合で含有する膜を用いると、屈折率が高く、再生レーザー光の光学的吸収が少なくしかも成膜性に優れる保護膜が形成でき、C/N比および反射率の高い光磁気記録媒体を生産性良く製造することができることを見出した。しかし、成膜速度を上げるために保護膜中

のGeの含有量を多くすると、該保護膜の複素屈折率n（nは $n_0 + ik$ で表され、 n_0 は屈折率に対応する値であり、iは虚数単位であり、kは消衰係数である。）の消衰係数kが上昇し、再生レーザー光の光学的吸収が大きくなりすぎることがある。そこで本発明者らは、さらに研究を重ねた結果、保護膜中に上記3元素に加えさらにHを導入すると、Si-Ge-N系の膜、またはSi-Ge-C系の膜の消衰係数kが低下し、成膜速度を上げるためにGeの含有量を多くしても、再生レーザー光の光学的吸収が少なく、屈折率の高い保護膜を形成することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、屈折率が高くしかも再生レーザー光の光学的吸収が少ない保護膜を用いることにより、C/N比に優れかつ記録・再生特性および生産性に優れるとともに、長期の使用によっても読み取りエラーが生じ難く、長期信頼性に優れる光磁気記録媒体を提供することを目的としている。

【0008】さらに、本発明は、成膜性に優れる保護膜の成膜工程を含む光磁気記録媒体の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る光磁気記録媒体は、基板上に、少なくとも保護膜と光磁気記録膜とを有する光磁気記録媒体であって、該保護膜がSi、Ge、NおよびHを含む膜であるか、またはSi、Ge、CおよびHを含む膜であることを特徴としている。

【0010】本発明では上記保護膜は、 $\{(Si_x Ge_{1-x})_{1-y} My\}_{1-z} H_z$ （ただし、MはNまたはCであり、xは $0.30 \leq x \leq 0.90$ であり、yは $0.4 \leq y \leq 0.8$ であり、zは $0 < z < 1$ である。）で示される組成を有することが好ましい。xの値が上記範囲より小さい場合*

*は、スパッタレート（成膜速度）および屈折率が低下する。また、xの値が上記範囲より大きい場合は、消衰係数kが大きくなり再生信号が劣化する。

【0011】上記組成式において、xが $0.30 \leq x \leq 0.90$ であり、yが $0.4 \leq y \leq 0.8$ であり、zが $0 < z < 1$ であり、かつ、透過光の波長が $400 \sim 1200$ nmの範囲における複素屈折率n（nは $n_0 + ik$ で表され、 n_0 は屈折率に対応する値であり、iは虚数単位であり、kは消衰係数である。）の実数部 n_0 が1.9

10 以上であり、消衰係数kが0.05以下であるようなSi、Ge、NおよびHを含む膜、Si、Ge、CおよびHを含む膜は、C/N比が高く、長期信頼性に優れ、しかも、再生レーザー光の光学的吸収が少ない。

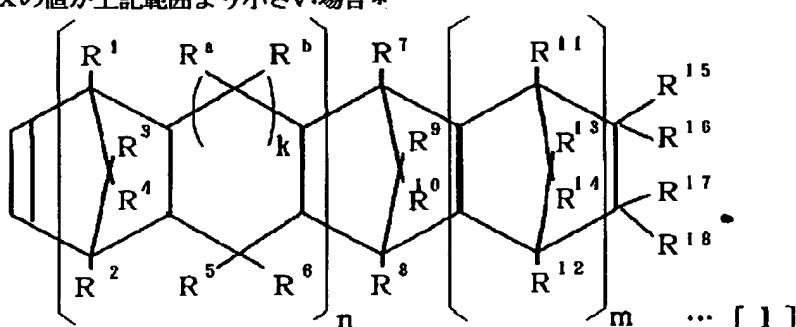
【0012】また本発明では、上記光磁気記録膜が、3d遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素（i）と、希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素（ii）とからなる、膜面に垂直な磁化容易軸を有する非晶質合金薄膜、あるいはこれらの元素と、耐腐食性金属（iii）とからなり、かつ、該耐腐食性金属の含有量が

20 30原子%まで、好ましくは5~30原子%である、膜面に垂直な磁化容易軸を有する非晶質合金薄膜から形成されていることが好ましい。

【0013】さらに本発明では、上記基板がエチレンと、(a) 下記一般式【I】および/または【II】で表わされる環状オレフィンとのランダム共重合体、(b) 下記一般式【III】で表わされる繰り返し単位を含む重合体または共重合体、(c) 下記一般式【IV】で表わされる繰り返し単位を含む重合体または共重合体、からなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体または共重合体からなることが好ましい。

【0014】

【化5】

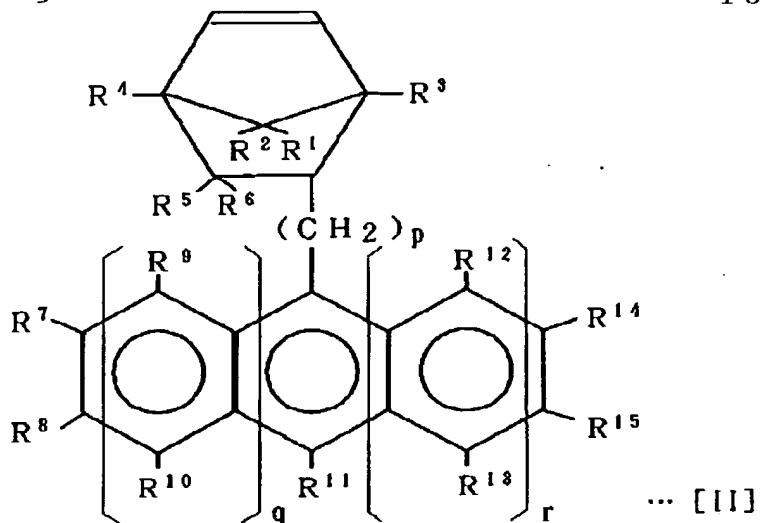


【0015】

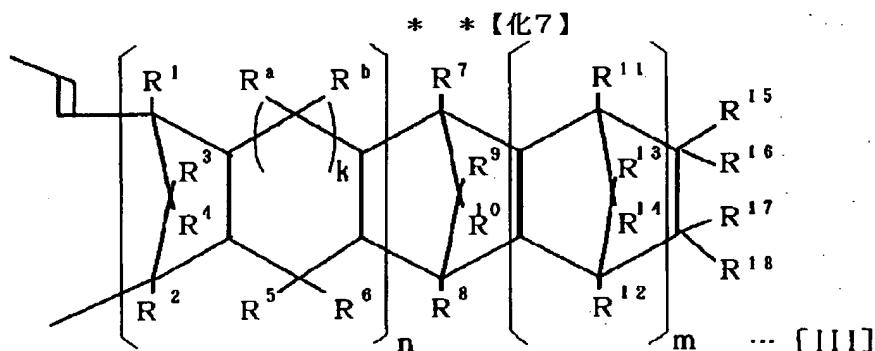
※ ※【化6】

9

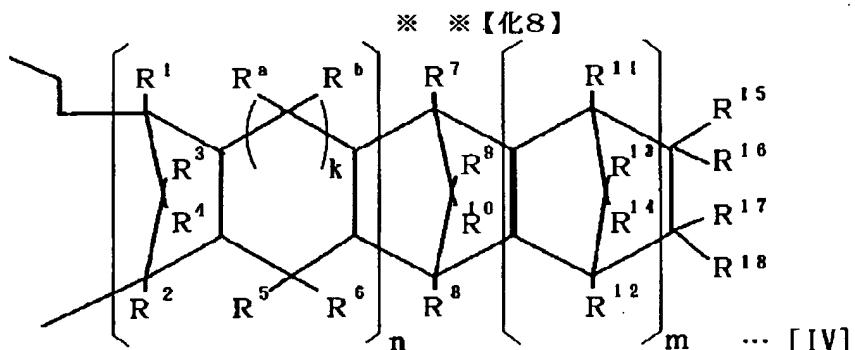
10



【0016】



【0017】



【0018】(式 [I] 中、n は 0 または 1 であり、m は 0 または正の整数であり、k は 0 または 1 であり、R¹ ~ R¹⁸ および R^a、R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、R¹⁵ ~ R¹⁸ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ、該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また、R¹⁵ と R¹⁶ とで、または R¹⁷ と R¹⁸ とでアルキリデン基を形成していてもよい。

【0019】式 [II] 中、p は 0 または 1 以上の整数であり、q および r は、0、1 または 2 であり、R¹ ~ R¹⁶ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族

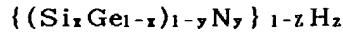
★炭化水素基、芳香族炭化水素基、およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子もしくは基であり、R⁶ (または R⁶) と R⁹ (または R⁷) とは、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また何の基も介さずに直接結合していてもよい。

【0020】式 [III] および [IV] 中、n、m、k および R¹ ~ R¹⁸ は、式 [I] と同様の意味である。)

本発明の光磁気記録媒体の製造方法は、基板または記録膜上に、ドーピング剤をドープした Si の粉体と、ドーピング剤をドープした Ge の粉体とを焼結して得られた SiGe ターゲット、または Si と Ge との溶融混合物にドーピング剤を添加して得られた SiGe ターゲット

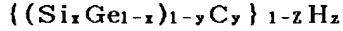
11

を用いて、ArとH₂とN₂雰囲気中、あるいはArとNH₃雰囲気中での反応性マグнетロンスパッタ法によって



(ただし、xは0.30≤x≤0.90であり、yは0.4≤y≤0.8であり、zは0<z<1である。)で表わされる組成を有する保護膜を形成する工程を含むことを特徴としている。

【0021】本発明の光磁気記録媒体の製造方法は、基板または記録膜上に、SiCの粉体と、ドーピング剤をドープしたGeの粉体とを焼結して得られたSiGeCターゲット、またはSiCとGeとの溶融混合物にドーピング剤を添加して得られたSiGeCターゲットを用いて、ArとH₂雰囲気中、またはArとCH₄雰囲気中、またはArとC₂H₆雰囲気中での反応性マグネットロンスパッタ法によって



(ただし、xは0.30≤x≤0.90であり、yは0.4≤y≤0.8であり、zは0<z<1である。)で表わされる組成を有する保護膜を形成する工程を含むことを特徴としている。

【0022】本発明では、上記ドーピング剤として、B、In、Sb、P、Al、BiおよびGa等を用いることができる。

【0023】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る光磁気記録媒体およびその製造方法について具体的に説明する。本発明に係る光磁気記録媒体は、基板上に少なくとも保護膜と光磁気記録膜とを有し、該保護膜がSi、Ge、NおよびHを含む膜または、Si、Ge、CおよびHを含む膜である光磁気記録媒体である。

【0024】図1、図2、図3および図4に、本発明の一実施例に係る光磁気記録媒体の概略断面図を示す。本発明に係る光磁気記録媒体は、基板上に少なくとも保護膜と光磁気記録膜とを有する光磁気記録媒体であり、具体的には、図1に示すように、基板1上に、保護膜2および光磁気記録膜3がこの順序で積層されていてもよく、あるいは図2に示すように、基板1上に、光磁気記録膜3および保護膜2がこの順序で積層されていてよい。また、図3および図4に示すように、基板1と光磁気記録膜3との間に保護膜2(第1保護膜と称する場合がある)を有し、光磁気記録膜3と金属膜5との間に保護膜4(第2保護膜と称する場合がある)を有する構成であってもよい。また、図3および図4に示すような光磁気記録媒体において、保護膜2または保護膜4を除いた構成を有する光磁気記録媒体も本発明に係る光磁気記録媒体に含まれる。

【0025】このような本発明の光磁気記録媒体を構成する基板、保護膜、光磁気記録膜および金属膜について順次説明する。

12

【基板】基板としては、透明基板であることが望ましく、具体的には、ガラスあるいはアルミニウム等の無機材料の他に、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリカーボネートとポリスチレンのポリマー、アロイ、米国特許4,614,778号明細書に示されるような非晶質ポリオレフィン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エポキシ樹脂、ポリエーテルサルファン、ポリサルファン、ポリエーテルイミド等の有機材料を使用することができるが、特に後述するような重合体または共重合体からなる基板が好ましく用いられる。

【0026】本発明に係る光磁気記録媒体の基板には、(a) 上記一般式[I]および/または[II]で表わされる環状オレフィンとエチレンとのランダム共重合体、(b) 一般式[III]で表わされる繰り返し単位を含む重合体または共重合体、(c) 一般式[IV]で表わされる繰り返し単位を含む重合体または共重合体、よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体または共重合体が好ましく用いられる。

【0027】ここで、一般式[III]で表される繰り返し単位は、一般式[I]で表わされる環状オレフィンを開環重合することにより形成され、一般式[IV]で表わされる繰り返し単位は、一般式[III]で表される繰り返し単位を水素添加することによって形成される。

【0028】一般式[I]において、nは0または1であり、好ましくは0である。また、mは0または正の整数であり、好ましくは0~3である。また一般式[II]において、pは0または1以上の整数であり、好ましくは0~3の整数である。

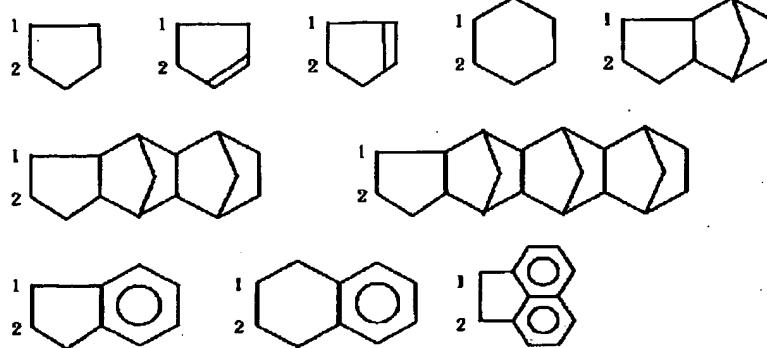
【0029】そして、一般式[I]におけるR¹~R¹⁸ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、一般式[II]におけるR¹~R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびアルコキシ基および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表す。

【0030】上記炭化水素基としては、通常は炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数3~6のシクロアルキル基を挙げることができ、アルキル基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、アミル基等を挙げることができ、シクロアルキル基の具体的な例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げができる。脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、アミル基等の炭素原子数1~6のアルキル基を挙げることができ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

【0031】なお、一般式[I]において、kが0の場

13

合は、 k を用いて表わされる環は五員環を形成する。さらに、一般式〔I〕において、 $R^{15} \sim R^{18}$ は互いに結合して（共同して）単環または多環を形成していてもよく、かつ、該単環または多環が二重結合を有していてもよい。このような単環または多環としては、以下に挙げ*



【0033】なお、上記式において、1および2を付して示した炭素原子は、式〔I〕において $R^{15} \sim R^{18}$ で表わされる基が結合している脂環構造の炭素原子を表わす。また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2~4のアルキリデン基を挙げることができ、その具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基およびイソブチリデン基を挙げることができる。

【0034】上記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる環状オレフィンは、シクロペントジエン類と、相応するオレフィン類あるいは環状オレフィン類とをディールス・アルダー反応により付加させることにより容易に製造することができる。

【0035】上記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エンまたはその誘導体、テトラシクロ〔4.4.0.12⁵.17¹⁰〕-3-ドデセンまたはその誘導体、ヘキサシクロ〔6.6.1.1³.6.1¹⁰.1³.0².7.0⁹.1⁴〕-4-ヘプタデセンまたはその誘導体、オクタシクロ〔8.8.0.1².9.1⁴.7.111.18.1¹³.16.0³.8.0¹².17〕-5-ドコセンまたはその誘導体、ペンタシクロ〔6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.1⁴〕-4-ヘキサデセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセンまたはその誘導体、トリシクロ〔4.3.0.12⁵〕-3-デセンまたはその誘導体、トリシクロ〔4.4.0.12⁵〕-3-ウンデセンまたはその誘導体、ペンタシクロ〔6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.1³〕-4-ペンタデセンまたはその誘導体、ペンタシクロペンタデカジエンまたはその誘導体、ペンタシクロ〔7.4.0.1².5.1⁹.1².0⁸.1³〕-3-ペンタデセンまたはその誘導体、ヘアタシクロ〔8.7.0.1³.6.1¹⁰.17.1¹².15.0².7.0¹¹.16〕-4-エイコセンまたはその誘導体、ノナシクロ〔10.9.1.1⁴.7.1¹³.20.1¹⁶.18.0³.8.0².10.0¹².21.0¹⁴.19〕-5-ペンタ

* る単環または多環を例示することができる。さらに、これらの環は、メチル基等の置換基を有していてもよい。

【0032】

【化9】

※コセンまたはその誘導体、ペンタシクロ〔8.4.0.1².6.1⁹.12.0⁸.1³〕-3-ヘキサデセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ〔8.8.0.1⁴.7.111.18.1¹³.16.0³.8.0¹².17〕-5

20 -ヘンエイコセンまたはその誘導体、ノナシクロ〔10.1.0.1.15.8.1¹⁴.21.1¹⁶.19.0².11.0⁴.9.0¹³.22.0¹⁵.20〕-5-ヘキサコセンまたはその誘導体、5-フェニル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-30 -ヘキサヒドロアントラゼン、シクロペントジエン-アセナフチレン付加物、5-(α -ナフチル)-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

【0036】上記のような環状オレフィン類とエチレンとの共重合体である環状オレフィン系ランダム共重合体は、エチレンおよび前記環状オレフィンを必須成分とするものであるが、必要に応じて他の共重合可能な不饱和单量体成分を含有していてもよい。任意に共重合されていてもよい該不饱和单量体としては、具体的には、例えば生成するランダム共重合体中のエチレン成分単位と等モル未満の範囲のプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素原子数が3~20の α -オレフィン等を例示することができる。

【0037】本発明では、光磁気記録媒体の基板として上記のような環状オレフィン系ランダム共重合体の他に、一般式〔I〕で表わされる環状オレフィンの開環重合体もしくは開環共重合体〔III〕、あるいはこれらの開環重合体もしくは開環共重合体の水素添加物〔IV〕を

15

用いることもでき、このような重合体の例としては、テトラシクロドデセンの開環重合体、テトラシクロドデセンとノルボルネンおよびそれらの誘導体との開環共重合体、およびこれらの開環共重合体、ならびにこれら開環共重合体の水素添加物が挙げられる。

【0038】このような環状オレフィン系(共)重合体は、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報等において本出願人が提案した方法に従って適宜条件を選択することにより製造することができる。

【0039】本発明に係る光磁気記録媒体の基板には、このようにして製造される環状オレフィン系(共)重合体の中でも¹³C-NMRによって測定されるエチレンに由来する繰り返し単位が40~85モル%、特に50~75モル%の範囲で存在し、同様にして測定される環状オレフィンに由来する繰り返し単位が15~60モル%、好ましくは25~50モル%の範囲で存在し、これらのエチレンおよび環状オレフィンに由来する繰り返し単位がランダムに実質上線状に配列している環状オレフィン系ランダム共重合体[A] (以下、「共重合体[A]」と記載する。) が好ましく用いられる。また、このように重合体が実質上線状であり、ゲル状架橋構造を有していないことは、該共重合体が135°Cのデカリニン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0040】また、本発明に係る光磁気記録媒体の基板に用いられる共重合体[A]としては、135°Cのデカリニン中に測定した極限粘度[η]が0.05~1.0d1/g、特に0.08~5d1/gの範囲にある環状オレフィン系ランダム共重合体が好ましい。

【0041】さらに、このような共重合体[A]は、軟化温度(TMA)が70°C以上、好ましくは90~250°Cの範囲であることが望ましい。この軟化温度(TM A)は、デュポン社製のサーモメカニカル・アナライザーを用いて厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定される。すなわち、シート上に石英製の針をのせ、荷重4.9gをかけ、5°C/分で昇温していく、針がシート中に0.635mm埋入した際の温度をTMAとした。また、このような共重合体[A]のガラス転移温度(Tg)は50~230°C、好ましくは70~210°Cの範囲にあることが望ましい。

【0042】さらに、共重合体[A]のX線回折法によって測定した結晶化度は、0~10%、好ましくは0~7%の範囲にあることが望ましい。本発明では、上記のような共重合体[A]に、エチレンと上記一般式[I]または[II]で表わされる環状オレフィンとの共重合体であって、135°Cのデカリニン中に測定した極限粘度[η]が0.05~5d1/gの範囲にあり、軟化温度(TMA)が70°C未満である環状オレフィン系ランダム共重合体[B] (以下、「共重合体[B]」と記載する。) を配合してなる環状オレフィン系ランダム共重合体組成物から基板を形成することが好ましい。

16

【0043】上記のような共重合体[B]では、前記と同様にして測定されたエチレンに由来する繰り返し単位が60~98モル%の範囲で存在していることが好ましく、環状オレフィンに由来する繰り返し単位が2~40モル%、特に5~40モル%の範囲で存在していることが好ましく、前記エチレンに由来する繰り返し単位および環状オレフィンに由来する繰り返し単位がランダムに実質上線状に配列していることが好ましい。また、このように重合体が実質上線状であり、ゲル状架橋構造を有していないことは、該共重合体が135°Cのデカリニン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0044】また、このような共重合体[B]の135°Cのデカリニン中に測定した極限粘度[η]は、0.05~5d1/g、特に0.08~3d1/gの範囲にあることが好ましい。

【0045】共重合体[B]は、共重合体[A]と同様にして測定した軟化温度(TMA)が70°C未満、好ましくは-1.0~60°Cの範囲にあることが望ましい。また該共重合体[B]のガラス転移温度(Tg)は、-30~60°C、好ましくは-20~50°Cの範囲にあることが望ましい。さらに、共重合体[B]のX線回折法によって測定した結晶化度は、0~10%、好ましくは0~7%の範囲にあることが望ましい。

【0046】本発明において、基板として環状オレフィン系ランダム共重合体組成物を用いる場合には、前記共重合体[A]/共重合体[B]の重量比は、100/0.1~100/10、好ましくは100/0.3~100/7の範囲にあることが望ましい。共重合体[B]をこの範囲で共重合体[A]に配合することによって基板自体の優れた透明性と表面平滑性を維持したままで、光磁気記録膜または保護膜との密着性が共重合体[A]のみの場合に比べてさらに向上するという効果がある。

【0047】なお、上記のような開環重合体、開環共重合体、これらの水素添加物および環状オレフィン系ランダム共重合体の一部が無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸等で変性されていてもよい。このような変性物は、上記のような環状オレフィン系樹脂と、不飽和カルボン酸、これらの無水物、および不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体とを反応させることにより製造することができる。この場合の環状オレフィン系樹脂の変性物中における変性剤から導かれる構成単位の含有率は、通常は50~10モル%以下である。このような環状オレフィン系樹脂変性物は、所望の変性率になるよう環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させて製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いで、この変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することによっても製造することができます。

できる。

【0048】以上のような開環重合体、開環共重合体、これらの水素添加物および環状オレフィン系ランダム共重合体ならびにその変性物は、単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。

【0049】また本発明の光磁気記録媒体の基板には、上述したような(共)重合体に、衝撃強度を向上させるためのゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油等を適当量配合することができる。

【0050】所望により配合される安定剤としては、フェノール系酸化防止剤、脂肪酸金属塩、多価アルコールの脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの安定剤は、単独で配合してもよく、組み合わせて配合してもよい。

【0051】本発明の光磁気記録媒体の基板には、フェノール系酸化防止剤と多価アルコールの脂肪酸エステルとを組合せて用いることが好ましく、この多価アルコールの脂肪酸エステルは、3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルであることが好ましい。

【0052】このようなフェノール系酸化防止剤は、例えば前記共重合体[A]および共重合体[B]の合計重量100重量部に対して、0~10重量部の量で用いることが望ましく、また多価アルコールの脂肪酸エステルは、共重合体[A]および共重合体[B]の合計重量100重量部に対して、0~10重量部の量で用いることが好ましい。

【0053】また本発明の光磁気記録媒体の基板には、本発明の目的および透明性を損なわない範囲で、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピーズ、珪酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化珪素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエスチル繊維、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

【0054】このような基板の厚みは特に限定されないが、通常0.5~5mm、好ましくは0.5~2mmである。

【保護膜】本発明に係る光磁気記録媒体では、保護膜としてSi、Ge、NおよびHを含む膜、またはSi、Ge、CおよびHを含む膜が用いられ、この保護膜は、 $\{(Si,Ge_{1-x})_{1-y}M_y\}_{1-z}H_z$

(ただし、MはNまたはCであり、xは $0.30 \leq x \leq 0.90$ であり、yは $0.4 \leq y \leq 0.8$ であり、zは0

$< z < 1$ である。)で示される組成であることが好ましい。この保護膜は、上記4元素のみで構成されていてもよく、さらにB、In、Sb、P、Al、Bi、Ga等の他の元素を少量、例えば保護膜を構成する全原子数を基準として5原子%以下、好ましくは3原子%以下の割合で含んでいてもよい。

【0055】また、本発明に係る光磁気記録媒体が、例えば、図3および図4に示すように、複数の保護膜を有する光磁気記録媒体である場合には、少なくとも一つの保護膜が上記組成を有する。光磁気記録媒体が図3および図4に示すような膜構成である場合、第1又は第2保護膜の一方に、上記組成以外の組成からなる保護膜を用いる場合、その保護膜としては特に制限はなく、従来公知の保護膜、例えば、 Si_3N_4 、 SiN_x ($x < 4/3$)、 ZnS 、 Si 、 CdS 、 SiC_x ($0.5 \leq x \leq 3$)など、あるいは $(Si_xGe_{1-x})_{1-y}C_y$ ($0.5 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.8$)を用いることができる。本発明では、第1保護膜2および第2保護膜4の両者とも、Si、Ge、NおよびHを含む膜、またはSi、Ge、CおよびHを含む膜であることが望ましい。

【0056】上記の $\{(Si_xGe_{1-x})_{1-y}M_y\}_{1-z}H_z$ (ただし、MはNまたはCである。)で示される組成を有する保護膜では、原子比で表わした場合に、xは $0.30 \leq x \leq 0.90$ であるが、特に $0.4 \leq x \leq 0.7$ であることが好ましく、yは $0.4 \leq y \leq 0.8$ であるが、特に $0.4 \leq y \leq 0.65$ であることが好ましく、zは $0 < z < 1$ であるが、特に $0.01 \leq z \leq 0.15$ であることが好ましい。xが0.30未満であると、消衰係数kが上昇し、再生レーザー光の光学的吸収が光磁気信号

30 を減衰させるほど大きくなることがあり、一方、xが0.90を超えると、スパッタ速度が急激に低下し、また、屈折率が低下するためエンハンス効果の減少による光磁気信号の減衰が起こることがある。またyが0.4未満であると、再生レーザー光の光学的吸収が光磁気信号を減衰させるほど大きくなるとこがあり、一方、yが0.8を超えると、屈折率が低下し、エンハンス効果の減少による光磁気信号の減衰が起こることがある。 $Si-Ge-N$ 系の膜または $Si-Ge-C$ 系の保護膜中にHを導入すると、 $Si-Ge-N$ 系の膜または $Si-Ge-C$ 系の膜の消衰係数kが低下し、成膜速度を上げるためにGeの含有量を多くしても、再生レーザー光の光学的吸収が少なく、屈折率の高い保護膜を形成することができる。

【0057】なお、上記のSi、Ge、NおよびHの組成比、Si、Ge、CおよびHの組成比は、蛍光X線回折あるいは二次イオン質量分析法(SIMS)により求めることができる。

【0058】このようなSi、Ge、NおよびHを含む保護膜、Si、Ge、CおよびHを含む保護膜は、透過光の波長(λ)が400~1200nmの範囲における複素屈折率n ($n = n_0 + ik$ で表され、 n_0 は屈折率に

対応する値であり、 i は虚数単位であり、 k は消衰係数である。) の実数部 n_0 が 1.9 以上、好ましくは 2.0 以上であり、消衰係数 k が 0.05 以下、好ましくは 0.1 以下であることが好ましい。

【0059】複素屈折率 n の実数部 n_0 は屈折率に対応する値であり、この値が小さすぎると、エンハンス効果の減少による光磁気信号の減衰が起こることがある。また、複素屈折率の消衰係数 k は吸光係数 a とは次式で示される関係があり、

$$a = (4\pi/\lambda) \times k$$

消衰係数 k が大きすぎると、再生レーザー光の光学的吸収が光磁気信号を減衰させるほど大きくなることがある。

【0060】本発明で用いられる保護膜は、例えばターゲットとして SiGeN 、 SiN と Ge または GeN と Si の複合ターゲット、あるいは SiGeC 、 SiC と Ge または GeC と Si の複合ターゲットを用い、反応性ガスとして H_2 、 H_2O 、 CH_4 等を用い反応性スパッタリング法により成膜することができる。

【0061】また、本発明に係る光磁気記録媒体を製造する際に、基板または記録膜上に、ドーピング剤をドープした Si の粉体と、ドーピング剤をドープした Ge の粉体とを焼結して得られた SiGe ターゲット、または Si と Ge との溶融混合物にドーピング剤を添加して得られた SiGe ターゲットを用いて、 Ar と H_2 と N_2 雰囲気中、あるいは Ar と NH_3 雰囲気中での反応性マグネトロンスパッタ法によって Si 、 Ge 、 N および H を含む保護膜を形成する工程を採用することができる。例えば、上記のようなドーピング剤入り SiGe ターゲットを Ar と H_2 と N_2 雰囲気中でスパッタリングすることによって成膜する。

【0062】さらにまた、本発明に係る光磁気記録媒体を製造する際に、基板または記録膜上に、 SiC の粉体と、ドーピング剤をドープした Ge の粉体とを焼結して得られた SiGeC ターゲット、または SiC と Ge との溶融混合物にドーピング剤を添加して得られた SiGeC ターゲットを用いて、 Ar と H_2 雰囲気中、または Ar と CH_4 雰囲気中、または Ar と C_2H_6 雰囲気中の反応性マグネトロンスパッタ法によって Si 、 Ge 、 C および H を含む保護膜を形成する工程を採用することができる。例えば、上記のような SiGeC ターゲットを Ar と H_2 雰囲気中でスパッタリングすることによって成膜する。

【0063】上記ドーピング剤としては、具体的には、 B 、 In 、 Sb 、 P 、 Al 、 Bi 、 Ga などが挙げられる。中でも、 B 、 In 、 Sb が好ましい。上記のそれぞれの粉体に用いられるドーピング剤は、同一であってもよく、また異なっていてもよい。また、これらのドーピング剤は単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。これらのドーピング剤の保護膜中における含有量は、光磁気記録媒体の要求される特性にもよるが、通常

20 ppm 以下である。

【0064】このような保護膜は、通常 1.8 以上、好ましくは 1.9 ～ 2.6 の屈折率を有していることが望ましい。保護膜は、厚さを変えると光磁気記録媒体の C/N 比および反射率が変化する。 C/N 比は、屈折率 × 膜厚の関数であるため、同じ膜厚の場合には屈折率が大きくなれば C/N 比も大となり、求められる C/N 比を得るために膜厚は薄くてもよい。保護膜として用いられる Si 、 Ge 、 N および H を含む膜、または Si 、 Ge 、 10 N および H を含む膜、特に $\{(Si_xGe_{1-x})_{1-y}M_y\}_{1-z}H_z$ (ただし、 M は N または C であり、 x は $0.30 \leq x \leq 0.90$ であり、 y は $0.4 \leq y \leq 0.8$ であり、 z は $0 < z < 1$ である。) で示される組成の膜は、屈折率が大きいため膜厚を薄くすることができ、しかも、膜厚が薄くても長期安定性に優れている。また、このような保護膜は、成膜速度が大きく、かつ、膜厚を薄くすることができるので、 SiN_x からなる従来の保護膜に比べて生産性を高めることができる。

【0065】本発明において保護膜 (第1保護膜および第2保護膜) とは、後述する光磁気記録膜を酸化等から保護する働きおよび/または干渉膜すなわち光磁気記録膜の記録特性 (θk) をエンハンスするエンハンス膜としての働きを果たす膜である。また、第2保護膜は、良好なピットを形成するために熱の膜面方向への広がりを抑制する働きも有する。このような保護膜の膜厚は、通常 50 ～ 2000 Å である。

【0066】このような保護膜を上記の第1保護膜として用いる場合には、保護膜の膜厚は、通常 100 ～ 2000 Å、好ましくは 300 ～ 1500 Å である。また、30 このような保護膜を上記の第2保護膜として用いる場合には、保護膜の膜厚は、通常 50 ～ 1000 Å、好ましくは 50 ～ 700 Å、さらに好ましくは 100 ～ 400 Å 程度である。

【0067】光磁気記録媒体の構成を図4の構成とし、かつ、第1保護膜と第2保護膜の膜厚を上記の範囲にすることによって、特に良好な C/N 比と広い記録パワーマージンを有する光磁気記録媒体を得ることができる。

【0068】なお、第1又は第2保護膜の一方に、従来公知の保護膜を用いる場合には、 Si_3N_4 からなる膜を用いることが好ましい。また、第1または第2保護膜として従来公知の保護膜を用いる場合、その膜厚は、第1保護膜では通常 100 ～ 2000 Å、好ましくは 300 ～ 1500 Å 程度であり、第2保護膜では通常 50 ～ 1000 Å、好ましくは 100 ～ 400 Å 程度である。

【0069】【光磁気記録膜】本発明で用いられる光磁気記録膜としては、光磁気記録膜としての性質を有するものであれば特に制限はないが、その中でも、3d遷移元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素 (i) と、希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素 (ii) とからなる光磁気記録膜、あるいは 3d 遷移元素から選ばれる

21

少なくとも1種の元素(i)と、希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素(ii)と、耐腐食性金属(ii)とからなる光磁気記録膜が好ましい。

【0070】上記3d遷移元素(i)としては、Fe、Co、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn等が用いられるが、これらのうち、FeまたはCo、あるいはこの両者を用いることが好ましい。

【0071】この3d遷移元素は、光磁気記録膜中に、該光磁気記録膜の全原子数を基準として、通常20~90原子%、好ましくは30~85原子%、特に好ましくは35~80原子%の量で存在している。

【0072】上記希土類元素(ii)としては、例えばGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Euが挙げられる。これらのうち、Gd、Tb、Dy、Ho、Pr、Nd、Smが好ましく用いられる。

【0073】上記のような群から選ばれる少なくとも1種の希土類元素は、光磁気記録膜中に、該光磁気記録膜の全原子数を基準として、通常5~50原子%、好ましくは8~45原子%、特に好ましくは10~40原子%の量で存在している。

【0074】光磁気記録膜は、上記の3d遷移元素(i)および希土類元素(ii)に加えて、耐腐食性金属(iii)を含んでいてもよい。上記耐腐食性金属(iii)は、光磁気記録膜中に含ませることにより、この光磁気記録膜の耐酸化性を高めることができ、長期信頼性に優れた光磁気記録膜を得ることができる。このような耐腐食性金属としては、Pt、Pd、Ti、Zr、Ta、Nb等が用いられるが、これらのうち、Pt、Pd、Tiが好ましく、特にPtまたはPd、あるいはこの両者を用いることが好ましい。

【0075】光磁気記録媒体の耐酸化性を充分に高めるためには、この耐腐食性金属は、光磁気記録膜中に、該光磁気記録膜の全原子数を基準として、好ましくは5~30原子%、より好ましくは5~25原子%、さらに好ましくは10~25原子%、特に好ましくは10~20原子%の量で存在している。

【0076】上記のような量で耐腐食性金属を光磁気記録膜中に存在させると、得られる光磁気記録膜の耐酸化性が充分に改善され、経時的に保磁力Hcが大きく変化したり、あるいはカーブ転角θkが減少したりすることがない。また、30原子%を超えて存在する場合には、得られる非晶質合金薄膜のキュリーポイントが室温以下となる傾向が生ずる。

【0077】本発明では、光磁気記録膜が、特に下記に記載するような組成を有することが好ましい。

(i) 3d遷移元素

3d遷移元素は、光磁気記録膜中に、好ましくはFeまたはCo、あるいはこの両者が含まれており、Feおよび/またはCoは、通常40原子%以上80原子%以下、

22

好ましくは40原子%以上75原子%未満、さらに好ましくは、40原子%以上59原子%以下の量で存在していることが望ましい。Feおよび/またはCoの量が40原子%以上で80原子%以下の範囲にあると、耐酸化性に優れ、かつ、膜面に垂直な方向に磁化容易軸をもった光磁気記録膜が得られるという利点を有する。

【0078】ところで、光磁気記録膜中に、Coを添加すると、(イ)光磁気記録膜のキュリーポイントが上昇し、また(ロ)カーブ転角(θk)が大きくなるという現象が認められ、その結果、Coの添加量により、光磁気記録膜の記録感度を調整することができ、しかも、Coの添加により、再生信号のキャリアレベルを増加することができる。本発明では、Coは、ノイズレベル、C/N比の点からCo/(Fe+Co)比[原子比]が通常0~0.3、好ましくは0~0.2、さらに好ましくは0.01~0.2であるような量で、光磁気記録膜中に存在していることが望ましい。

【0079】(ii) 希土類元素(RE)

希土類元素(RE)としては、Nd、Sm、Pr、Ce、Eu、Gd、Tb、DyまたはHoが用いられる。これらの中では、Nd、Pr、Gd、Tb、Dyが好ましく用いられ、特にTbが好ましく用いられる。また、希土類元素は2種以上併用してもよく、この場合に、Tbを希土類元素のうち50原子%以上含有していることが好ましい。

【0080】この希土類元素は、膜面に垂直な方向に磁化容易軸をもった光磁気記録膜を得るという点からRE/(RE+Fe+Co)比[原子比]をxで表わした場合に、xが通常0.15≤x≤0.45、好ましくは0.30≤x≤0.4であるような量で光磁気記録膜中に存在していることが望ましい。

【0081】(iii) 耐腐食性金属

耐腐食性金属は、光磁気記録膜中に、好ましくはPtまたはPdあるいはこの両者が含まれており、Ptおよび/またはPdは、光磁気記録膜中に通常5~30原子%、好ましくは10原子%を超えて30原子%以下、さらに好ましくは10原子%を超えて20原子%未満、最も好ましくは11原子%以上19原子%以下の量で存在していることが望ましい。

【0082】光磁気記録膜中のPtおよび/またはPdの量が5原子%以上、特に10原子%を超えて存在すると、光磁気記録膜は耐酸化性に優れ、長期間使用しても孔食が発生せず、C/N比も劣化しないという利点を有する。

【0083】例えば、 $Pt_{13}Tb_{28}Fe_{50}Co_9$ (原子%)あるいは $Pd_{12}Tb_{28}Fe_{57}Co_3$ (原子%)で示される組成を有する光磁気記録膜を有する、本発明の光磁気記録媒体は、相対湿度85%、80°Cの環境下に1000時間保持しても、C/N比は全く変化しない。

【0084】本発明では、光磁気記録膜中に上記以外の

他の元素を少量含ませて、キュリー温度や補償温度あるいは保磁力Hcやカーリー回転角θkの改善または低コスト化を計ることもできる。これらの元素は、光磁気記録膜を構成する全原子数に対して例えば10原子%未満の割合で用いることができる。

【0085】併用できる他の元素の例としては、以下のような元素が挙げられる。

(イ) Fe、Co以外の3d遷移元素、例えばSc、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn等。

【0086】(ロ) Pd以外の4d遷移元素、例えばY、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ag、Cd等。

(ハ) Pt以外の5d遷移元素、例えばHf、Ta、W、Re、Os、Ir、Au、Hg等。

【0087】

(二) IIIB族元素、例えばB、Al、Ga、In、Tl等。

(ホ) IVB族元素、例えばC、Si、Ge、Sn、Pb等。

(ヘ) VB族元素、例えばN、P、As、Sb、Bi等。

【0088】

(ト) VIIB族元素、例えばS、Se、Te、Po等。

上記のような組成を有する光磁気記録膜は、膜面に垂直な磁化容易軸を有し、多くはカーリー・ヒステリシスが良好な角形ループを示す垂直磁気および光磁気記録可能な非晶質薄膜となることが、広角X線回折等により確かめられる。

【0089】このような光磁気記録膜の膜厚は、通常100~600Å、好ましくは100~400Å、さらに好ましくは150~350Å程度である。

【金属膜】本発明に係る光磁気記録媒体では、金属膜5が設けられていることが好ましく、金属膜5は、光磁気記録膜3上に設けられていてもよく、図3に示すように第2保護膜4上に設けられていてもよい。

【0090】金属膜としては、例えばAl、Ti、Pt、Auまたはこれらの合金、あるいはニッケル合金、例えば、ニッケルを主成分とし、かつ、シリコン、モリブデン、鉄、クロムおよび銅からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有しているニッケル合金(例、NiCr合金)、チタン合金または下記のようなアルミニウム合金からなる膜が挙げられる。本発明では、特にアルミニウム合金が好ましい。このアルミニウム合金は、アルミニウムと、アルミニウム以外の少なくとも1種の元素を含んで構成されている。この場合アルミニウム以外の少なくとも1種の元素の合金中の含有量は、該アルミニウム合金を構成する全原子数に対して0.1原子%以上であることが好ましい。

【0091】このような金属膜を構成するアルミニウム合金としては、具体的には、以下のようなものが例示で

きる。なお下記のアルミニウム合金において、各金属の含有量は、該アルミニウム合金を構成する全原子数に対する原子%である。

(1) Al-Cr合金(Cr含有量0.1~10原子%)、(2) Al-Cu合金(Cu含有量0.1~10原子%)、(3) Al-Mn合金(Mn含有量0.1~10原子%)、(4) Al-Hf合金(Hf含有量0.1~10原子%)、(5) Al-Nb合金(Nb含有量0.1~10原子%)、(6) Al-B合金(B含有量0.1~10原子%)、(7) Al-Ti合金(Ti含有量0.1~10原子%)、(8) Al-Ti-Nb合金(Ti含有量0.1~5原子%、Nb含有量0.1~5原子%)、

(9) Al-Ti-Hf合金(Ti含有量0.1~5原子%、Hf含有量0.1~10原子%)、(10) Al-Cr-Hf合金(Cr含有量0.1~5原子%、Hf含有量0.1~10原子%)、(11) Al-Cr-Ti合金(Cr含有量0.1~5原子%、Ti含有量0.1~10原子%)、(12) Al-Cr-Zr合金(Cr含有量0.1~5原子%、Zr含有量0.1~10原子%)、(13) Al

-Ti-Nb合金(Ti含有量0.1~5原子%、Nb含有量0.1~5原子%)、(14) Al-Ni合金(Ni含有量0.1~10原子%)、(15) Al-Mg合金(Mg含有量0.1~10原子%)、(16) Al-Mg-Ti合金(Mg含有量0.1~10原子%、Ti含有量0.1~10原子%)、(17) Al-Mg-Cr合金(Mg含有量0.1~10原子%、Cr含有量0.1~10原子%)、(18) Al-Mg-Hf合金(Mg含有量0.1~10原子%、Hf含有量0.1~10原子%)、(19) Al-Se合金(Se含有量0.1~10原子%)、

(20) Al-Zr合金(Zr含有量0.1~10原子%)、(21) Al-Ta合金(Ta含有量0.1~10原子%)、(22) Al-Ta-Hf合金(Ta含有量0.1~10原子%、Hf含有量0.1~10原子%)、(23) Al-Si合金(Si含有量0.1~10原子%)、(24) Al-Ag合金(Ag含有量0.1~10原子%)、(25) Al-Pd合金(Pd含有量0.1~10原子%)、(26) Al-Pt合金(Pt含有量0.1~10原子%)。

【0092】これらの金属膜を構成するアルミニウム合金のうち、特に以下のような合金が、光磁気記録媒体の線速依存性を小さくし、かつ、耐酸化性(耐腐食性)に優れているので好ましい。

(1) ハフニウム(Hf)0.1~10原子%を含むアルミニウム合金、(2) ニオブ(Nb)0.1~10原子%を含むアルミニウム合金、(3) チタン(Ti)0.5~5原子%とハフニウム0.5~5原子%とを含み、かつ、チタンとハフニウムの合計含有量が1~5.5原子%であるアルミニウム合金、(4) クロム(Cr)0.1~5原子%とチタン0.1~9.5原子%とを含み、かつ、クロムとチタンの合計含有量が10原子%

以下であるアルミニウム合金、(5)マグネシウム(Mg)0.1~10原子%とクロム0.1~10原子%とを含み、かつ、マグネシウムとクロムの合計含有量が15原子%以下であるアルミニウム合金、(6)クロム0.1~5原子%とハフニウム0.1~9.5原子%とを含み、かつ、クロムとハフニウムの合計含有量が10原子%以下であるアルミニウム合金、(7)マグネシウム0.1~10原子%とハフニウム0.1~10原子%とを含み、かつ、マグネシウムとハフニウムの合計含有量が15原子%以下であるアルミニウム合金、(8)クロム0.1~5原子%とジルコニウム(Zr)0.1~9.5原子%を含み、かつ、クロムとジルコニウムの合計含有量が10原子%以下であるアルミニウム合金、(9)タンタル(Ta)0.1~10原子%とハフニウム0.1~10原子%とを含み、かつ、タンタルとハフニウムの合計含有量が15原子%以下であるアルミニウム合金、(10)チタン0.5~5原子%とニオブ0.5~5原子%とを含み、かつ、チタンとニオブの合計含有量が1~5.5原子%であるアルミニウム合金、(11)マグネシウム0.1~10原子%とチタン0.1~10原子%とを含み、かつ、マグネシウムとチタンの合計含有量が15原子%以下であるアルミニウム合金、(12)ハフニウム0.1~9.5原子%、クロム0.1~5原子%およびチタン0.1~9.5原子%を含み、かつ、ハフニウムとクロムとチタンの合計含有量が10原子%以下であるアルミニウム合金、(13)ハフニウム0.1~10原子%、マグネシウム0.1~10原子%およびチタン0.1~10原子%を含み、かつ、ハフニウムとチタンとマグネシウムの合計含有量が15原子%以下であるアルミニウム合金、(14)ハフニウム0.1~10原子%、マグネシウム0.1~10原子%およびクロム10原子%以下とを含み、かつ、ハフニウムとマグネシウムとチタンとクロムの合計含有量が15原子%未満であるアルミニウム合金、(16)チタン0.1~10原子%、マグネシウム0.1~10原子%およびクロム10原子%以下とを含み、かつ、チタンとマグネシウムとクロムとの合計含有量が15原子%以下であるアルミニウム合金、(17)ニッケルを0.1~10原子%含むアルミニウム合金、(18)ニッケルを0.1~10原子%とクロムを2原子%以下とを含むアルミニウム合金。

【0093】上記のニッケル合金の例としては、以下のような合金が挙げられる。

(1) Ni-Cr系合金(例えばNi含有量30~99原子%、Cr含有量1~70原子%)、(2) Ni-Si系合金(例えばNi含有量85原子%、Si含有量10原

子%、Cu含有量3原子%、Al含有量2原子%)、(3) Ni-Cu系合金(例えばNi含有量63原子%、Cu含有量29~30原子%、Fe含有量0.9~2原子%、Si含有量0.1~4原子%、Al含有量0~2.75原子%)、(4) Ni-Mo-Fe系合金(例えばNi含有量6.0~6.5原子%、Mo含有量2.5~3.5原子%、Fe含有量5原子%)、(5) Ni-Mo-Fe-Cr系合金(例えばNi含有量5.5~6.0原子%、Mo含有量1.5~2.0原子%、Fe含有量6原子%、Cr含有量1.2~1.6原子%、W含有量5原子%)、(6) Ni-Mo-Fe-Cr-Cu系合金(例えばNi含有量6.0原子%、Mo含有量5原子%、Fe含有量8原子%、Cr含有量2.1原子%、Cu含有量3原子%、Si含有量1原子%、Mn含有量1原子%、W含有量1原子%、あるいはNi含有量4.4~4.7原子%、Mo含有量5.5~7.5原子%、Cr含有量2.1~2.3原子%、Cu含有量0.15原子%、Si含有量1原子%、Mn含有量1~2原子%、Co含有量2.5原子%、W含有量1原子%、Nb含有量1.7~2.5原子%、残部Fe)、(7) Ni-Cr-Cu-Mo系合金(例えばNi含有量5.6~5.7原子%、Cr含有量2.3~2.4原子%、Cu含有量8原子%、Mo含有量4原子%、W含有量2原子%、SiまたはMn含有量1原子%)、(8) Ni-Cr-Fe系合金(例えばNi含有量79.5原子%、Cr含有量1.3原子%、Fe含有量6.5原子%、Cu含有量0.2原子%、あるいはNi含有量3.0~3.4原子%、Cr含有量1.9~2.2原子%、Cu含有量0.5原子%、Si含有量1原子%、Mn含有量1.5原子%、残部Fe)。

【0094】このような金属膜は、例えば第2保護膜上に上記元素の複合ターゲットまたはその合金ターゲットを用い、スパッタリング法等によって成膜することができる。

【0095】また上記のような金属膜は、それぞれの金属膜を構成する金属以外に下記のような金属(元素)を1種または2種以上含ませることもできる。このような金属としては、例えば、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、ニオブ(Nb)、クロム(Cr)、シリコン(Si)、タンタル(Ta)、銅(Cu)、タンクスティング(W)、ジルコニウム(Zr)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、バナジウム(V)等が挙げられ、このような他の金属は、通常5原子%以下、好ましくは2原子%以下の量で含まれる。ただし、金属膜には、上記に例示するような金属(元素)のうち、既に金属膜に含まれている金属(元素)をさらに上記の量で重ねて含ませることはないものとする。例えば、金属膜を構成するアルミニウム合金が、上記したAl-Ti合金、Al-Ti-Hf合金等である場合には、上記の金属(元素)のうちでチタン(Ti)がさらに上記のような量で上記アルミニウム合金中に含まれることはない。

【0096】このような金属膜の膜厚は、通常100~

5000Å、好ましくは500~3000Å、より好ましくは700~2000Å程度である。本発明において、金属膜は、反射膜または熱良伝導体、あるいはこの両方の機能を果している。この金属膜が存在することによって、光磁気記録膜に記録されたピットの中心部が記録レーザ光によって過度に高温になることが防止され、その結果、記録パワーの線速依存性が小さくなると考えられる。

【0097】アルミニウム合金からなる金属膜は、特に熱良伝導体としての機能に優れ、しかも耐腐食性(耐酸化性)に優れているため、長期間使用した後においても、記録媒体の線速依存性が小さいという特徴を有しており、光磁気記録膜に対する保護作用にも優れている。

【0098】[オーバーコート膜] 本発明に係る光磁気記録媒体では、図4に示すように、金属膜5上にオーバーコート膜6が設けられていてよい。

【0099】オーバーコート膜としては、アクリル系紫外線硬化樹脂等の紫外線硬化樹脂が好ましく用いられる。このようなオーバーコート膜は、紫外線硬化樹脂を例えばロールコート法、スピンドルコート法等によって金属膜上に塗布することにより形成することができる。

【0100】このオーバーコート膜の膜厚は、好ましくは1~100μm、特に好ましくは1~50μmである。オーバーコート膜を金属膜上に設けることによって、長期間使用しても読み取りエラーが生じ難く、長期信頼性に優れた光磁気記録媒体を得ることができる。

【0101】

【発明の効果】本発明の光磁気記録媒体では、保護膜としてSi、Ge、NおよびH、またはSi、Ge、CおよびHを特定の割合で含む膜を用いている。このような組成の保護膜は、Hを添加していることにより、消衰係数kが低下し、Geの含有量が多い場合においても屈折率が高くしかも再生レーザー光の光学的吸収が少ないため、この保護膜を有する光磁気記録媒体はC/N比に優れている。また、従来の保護膜(Si₃N₄からなる保護膜)と比較して、成膜性が著しく優れているので、成膜時のスパッタ速度を上げることができ、性能に優れた光磁気記録媒体を生産性よく提供することができる。

【0102】また、本発明に係る光磁気記録媒体は、上記のSi、Ge、NおよびH、またはSi、Ge、CおよびHを特定の割合で含む膜を保護膜として使用しているので、耐腐食性(耐酸化性)および記録・再生特性に優れるとともに、長期の使用によっても読み取りエラーが生じ難く、長期信頼性に優れている。

【0103】本発明に係る光磁気記録媒体の製造方法によれば、上記のような優れた特性を有する光磁気記録媒体を得ることができる。

【0104】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の光磁気記録媒体およびその製造方法をさらに具体的に説明するが、

本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0105】

【実施例1】エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1².5.1^{7,10}]−3−ドデセンとを重合させて得られた非晶性の環状オレフィンランダム共重合体(¹³C-NMR分析で測定したエチレン含量59モル%、テトラシクロ[4.4.0.1².5.1^{7,10}]−3−ドデセン含量41モル%、135°Cデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.42dL/g、軟化温度(TMA)154°C)からなる基板(厚さ1.2mm)上に、マグнетロンスパッタリング法で下記のようにして光磁気記録媒体を形成した。

【0106】[前排気] 上記基板をスパッタリング装置の中に入れて真空排気を行ない、真空度が1×10⁻⁷Torr以下になるまで排気した。

【0107】[第1保護膜の成膜] ポロンを10ppmドープしたSi₇₀Ge₃₀(原子%)の焼結ターゲットを用い、Arガス、N₂ガスおよびH₂ガスを導入して圧力を2mTorrに保って1.5kWのDCパワーでプラズマ放電を起こさせた。5分間のプレスパッタの後、基板とターゲットの間にあるシャッターを開いてスパッタリングを行ない、厚み1100ÅのSi_{19.35}Ge_{19.35}N_{51.3}H_{10.0}(原子%)の組成を有する膜を形成した。この第1保護膜の成膜時間は、7分18秒であった。なお、この保護膜のn₀(屈折率に対応する値)および消衰係数kは、それぞれ2.2および0.001である。なお、n₀およびkは、波長830nmの測定光に対する保護膜の複素屈折率の実数部および虚数部の値を示している。

【0108】[光磁気記録膜の成膜] 次に、Arガスの供給を一旦停止し、排気を行なって、2×10⁻⁷Torrになったところで光磁気記録膜の成膜を行なった。すなわちTbFeCoからなるターゲット上にPtチップを置いたところに、Arガスを導入し圧力を3mTorrに保ってDCパワー1kWを供給しプラズマ放電を起こさせた。2分間プレスパッタの後、基板とターゲットの間にあるシャッターを開いて1分45秒間スパッタリングを行ない、厚み300ÅのPt₁₀Tb₂₈Fe₆₀Co₂(原子%)の組成を有する光磁気記録膜を成膜した。

【0109】[第2保護膜の成膜] ポロンを10ppmドープしたSi₇₀Ge₃₀(原子%)の焼結ターゲット(抵抗率約5×10⁻³Ω·cm)を用い、Arガス、N₂ガスおよびH₂ガスを導入して圧力を2mTorrに保って1.5kWのDCパワーでプラズマ放電を起こさせた。5分間のプレスパッタの後、基板とターゲットの間にあるシャッターを開いて2分間スパッタリングを行ない、厚み300ÅのSi_{19.35}Ge_{19.35}N_{51.3}H_{10.0}(原子%)の組成を有する膜を形成した。なお、この保護膜のn₀(屈折率に対応する値)および消衰係数kは、それぞれ2.2および0.001である。なお、n₀およびkは、波長830nmの測定光に対する保護膜

29

の複素屈折率の実数部および虚数部の値を示している。

【0110】[金属膜の成膜] 次に、Arガスの供給を一旦停止し、排気を行なって、 2×10^{-7} Torr になったところで金属膜の成膜を行なった。すなわち、Alからなるターゲット上にTiとHfチップを置いたところに、Arガスを導入し圧力を3mTorrに保ってDCパワー1.5kWを供給しプラズマ放電を起こさせた。2分間プレスパッタの後、基板とターゲットの間にあるシャッターを開いて3分15秒間スパッタリングを行ない、厚み1000ÅのAl₉₇Ti₁Hf₂(原子%)組成を有する金属膜を成膜した。

【0111】[オーバーコート膜の成膜] スパッタリング装置から取り出した成膜した基板上にアクリル系紫外線硬化樹脂用組成物(大日本インキ化学工業(株)製、商品名ダイキュアクリアSD101)をスピンドルコーターで塗布し、UVを照射し、厚さ10μmのオーバーコート膜を形成した。

【0112】上記のようにして得られた光磁気記録媒体のC/N比は、48dBであった。また、鏡面部の反射率Rは21.0%であった。なお、C/N比は、半径30mmの光磁気記録媒体を2400rpmで回転させ、回転している光磁気記録媒体に基板側から書き込み光として波長830nm、ビーム径1.5μmおよび出力7.0mWを有する半導体レーザ光を記録周波数4.93MHz、デューティ25%で照射して記録した情報について求めた。

【0113】

【実施例2、3】実施例1において、それぞれ第1表に示した組成を有するターゲットおよび成膜時間で第1保護膜を成膜した以外は、実施例1と同様に行った。

【0114】その結果を第1表に示す。

【0115】

【表1】

10

20

30

30

ターゲットの組成 (原子%)	第1保護膜の組成		第1保護膜の複素屈折率		保護膜の 成膜時間 [dB]	C/N比 [%]	反射率R [%]
	(Si _x Ge _{1-x}) _{1-y} M _y) _{1-z} Hf _z	n ₀	k ₀				
実施例1 Si ₇₀ Ge ₃₀	x=0.5、y=0.57 z=0.1、(M=N)	2.2	0.001	7分18秒	48.0	21.0	
	x=0.4、y=0.57 z=0.1、(M=N)	2.3	0.007	6分38秒	48.0	21.8	
実施例2 Si ₆₀ Ge ₄₀	x=0.7、y=0.5 z=0.1、(M=N)	2.3	0.009	7分40秒	48.0	21.6	
	x=0.7、y=0.5 z=0.1、(M=N)	2.3	0.009	7分40秒	48.0	21.6	
実施例3 Si ₂₅ Ge ₁₀ C ₆₅							

40 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光磁気記録媒体の一実施例を示す概略断面図である。

【図2】本発明に係る光磁気記録媒体の他の実施例を示す概略断面図である。

【図3】本発明に係る光磁気記録媒体の他の実施例を示す概略断面図である。

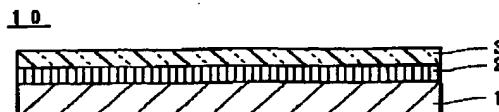
【図4】本発明に係る光磁気記録媒体の他の実施例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

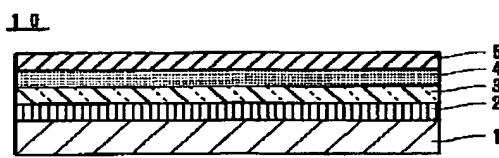
31

1 基板
2 保護膜または第1保護膜
3 光磁気記録膜

【図1】



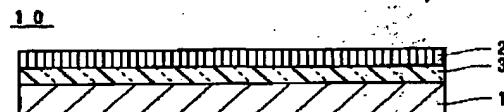
【図3】



32

4 第2保護膜
5 金属膜
6 オーバーコート膜

【図2】



【図4】

